

中级无机化学实验

郎德龙 孙红梅 迟云超 编 著



哈尔滨地图出版社

中级无机化学实验

ZHONGJI WUJI HUAXUE SHIYAN

郎德龙 孙红梅 迟云超 编 著

哈尔滨地图出版社

· 哈尔滨 ·

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学实验/ 郎德龙, 孙红梅, 迟云超编著.
哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2006. 6

ISBN 7-80717-384-X

I. 中... II. ①郎... ②孙... ③迟... III. 无机化
学-化学实验-高等学校-教材 IV. 061-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 065702 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

哈尔滨市动力区哈平印刷厂印刷

开本: 850 mm × 1 168 mm 1/32 印张: 5.25 字数: 151 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1 ~ 1 000 定价: 18.00 元

前 言

近些年来,无机化学有了长足的发展,不仅在无机化学理论和实际的研究上非常活跃,而且在研究无机物的实验方法上也与时俱进。为了能使培养出的学生适应新形势的需要,利于学以致用,我们编写了这本教材。本教材主要适用于化学系高年级学生使用。

为实施全面的素质教育,加强学生能力的培养和训练,我们编写了许多研究性和综合性的实验。这不仅巩固了学生所学的理论知识,而且开阔了学生的视野,使他们通过实验了解研究化合物的一般程序,培养和提高学生分析问题、解决问题和独立进行研究工作的能力。

本教材共有 27 个实验,包括合成和分离实验,组成和性质测定实验等,同时增加了物理化学、结构化学等方面的内容。实验一至实验十二及绪论部分由郎德龙编写,实验十三至实验二十四及附录部分由孙红梅编写,实验二十五至实验二十七由迟云超编写。

由于编者水平有限,缺点和错误在所难免,望专家读者批评指正。

编 者

2006 年 6 月

目 录

绪论	1
实验一 过二硫酸钾的制备及性质	9
实验二 二茂铁的合成	15
实验三 配合物的电化学合成	19
实验四 离子型化合物的离子交换分离	23
实验五 二茂铁及其衍生物的色层分离	28
实验六 钴锰的萃取分离	33
实验七 气相色谱分离检测三草酸根合钴酸钾的分解产物	40
实验八 pH 法测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数	45
实验九 三草酸根合铁配离子的光化学反应	51
实验十 $\text{Ni}(\text{Py})(\text{SCN})$ 配合物的热分解机理测定	57
实验十一 R-和 S-Br 2H O 的制备及的测定	63
实验十二 物理化学分析方法测定配合物组成	67
实验十三 溶解热的测定	73
实验十四 光度法测定过氧化氢合钛(IV)配合物的组成	76
实验十五 $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 顺、反异构体的制备和异构化速率常数及活化能的测定	82
实验十六 离子交换法测定配合物阴离子电荷数	87
实验十七 离子选择电极测定络合物的的稳定常数	94
实验十八 二氯化-氯五氨合钴配合物水合速度常数和活化能的测定	99
实验十九 十二钨钴酸钾的制备及动力学测定	103
实验二十 差热分析法测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA 及 TG 曲线	107
实验二十一 铬(III)氯化物的水合异构体和性质测定	114
实验二十二 配合物的磁化率的测定	119
实验二十三 配合物的电子光谱	125

实验二十四	配合物的分光化学序测定.....	129
实验二十五	X 射线粉末衍射法物相分析.....	134
实验二十六	配合物的制备和载氧作用.....	138
实验二十七	配合物键合异构体的红外光谱测定.....	143
附录		147

绪 论

中级无机化学实验是研究物质的合成、物理性质以及这些物理性质与其化学反应间关系的一门实验科学。该科学家是使学生初步掌握中级无机化学实验的基本方法和技能,学会仔细观察实验现象,正确记录、处理实验数据和分析实验结果,加强对基本理论和概念的理解,增强解决化学问题的能力,培养严肃认真、实事求是的科学态度和作风。

I 基本要求

实验前的预习

实验前,学生应仔细阅读教材和教科书上的有关内容,了解本实验目的和实验所依据的基本原理,明确所测量的物理量和应该记录的数据。对实验步骤、仪器构造、操作规程及注意事项等做到心中有数。并在此基础上写好预习报告,把所需记录的数据按实验步骤的顺序设计一个原始的数据记录表。

实验过程

首先按药品卡核对仪器和药品,当不了解仪器的使用方法时,不能乱试,更不能擅自拆卸仪器。安装好仪器后,必须经过教师检查无误方能进行实验。实验过程中应仔细观察现象,在记录本上准确、完整地记录原始数据及实验条件。整个实验过程要有严谨的科学态度,做到一丝不苟、有条不紊、清洁整齐、实事求是。需要注意安全,还要积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。学生必须爱护仪器,节约药品,如有仪器损坏,立即报告老师。实验完毕后,应将数据交给教师审查,合格后再拆卸实验装置,并仔细清洗仪器,搞好清洁卫生,如不合格则需重做。

实验报告

实验报告内容包括:目的、原理、仪器装置示意图、数据记录与处理、思考题及讨论等项。实验数据应尽可能采用表格形式表示,弄清楚数据处理的方法、步骤之后,严格按照误差及数据处理的各项规定进行

仔细计算和作图,作图必须使用坐标纸,正确表达实验结果,讨论内容包括实验中观察到的现象、仪器改进和实验误差等问题。

书写实验报告是整个实验中的一项重要工作,必须独立完成,要求字迹工整、叙述清楚、用铅笔绘图、线条清晰。

II 误差和数据处理

在化学实验中,一方面要拟定实验的方案,选择一定精度的仪器和适当的方法进行测量;另一方面必须将所得的数据加以整理归纳,科学地分析并寻求被研究变量间的规律。但由于仪器和感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此,在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度以及在实验以后合理进行数据处理,都必须具有正确的误差概念,在此基础上通过误差分析,选用合适的仪器量程,寻找合适的实验方法,得出测量的有利条件。先简单介绍有关误差的几个概念。

(一)误差的分类

误差:是指观测值和真值之差。

偏差:是指观测值和平均值之差。

根据误差的性质及其产生原因,可将误差分为三类:1. 系统误差;2. 过失误差;3. 偶然误差。

1. 系统误差:又称恒定误差,它是由于某种特殊原因所造成的误差。这种误差是使实验结果永远朝一个方向偏离。

产生原因:①仪器药品带来的误差,如刻度不准,药品不纯。②测量方法本身的限制或对实验理论讨论不够。③实验者习惯性的误差。

改进办法:改进实验方法,调换实验仪器,提高药品纯度,更换实验者等。

2. 过失误差:是由于实验者粗心大意所造成的误差。

3 偶然误差:在同一条件下,对某一物理量进行重复测量时,所得数据仍在末一位或末两位有差别,这称为偶然误差。偶然误差绝对值有大小,符号有正负。

产生原因:①对仪器表最小分度以下的估读,很难每次完全相同。

②控制滴定终点时,对指示剂颜色的鉴别时深时浅。③某些实验条件不能完全恒定而有微小波动。

(二)误差的表示方法

1. 绝对误差与相对误差

绝对误差是观测值与真值之差,相对误差是指误差在真值中所占百分数。它们分别可用下列两式表示:

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

$$2. \text{算术平均值 } \bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + \cdots + X_n}{n}$$

式中: $X_1, X_2, X_3, X_4, \cdots, X_n$ 为各次测量值。

3. 平均误差和相对平均误差

(1) 平均误差

$$\delta = \frac{\sum [d_i]}{n} \quad i = 1, 2, 3, 4, \cdots, n$$

式中: d_i 为各次测量值与算术平均值的误差。

(2) 相对平均误差

$$\delta_{\text{相对}} = \frac{\delta}{x} \times 100\%$$

4. 标准误差与相对标准误差

$$(1) \text{标准误差} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

式中: $\sum d_i^2 = (X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \cdots + (X_n - \bar{X})^2$

(2) 相对标准误差

$$\sigma_{\text{相对}} = \frac{\sigma}{x} \times 100\%$$

(3) 偶然误差的统计处理

① 偶然误差统计规律

在相同条件下,用同一精密仪器对同一物理量进行多次测量,若测

量次数足够多时,则发现偶然误差完全服从统计规律,这种规律可用下图中的典型曲线表示,此曲线称为误差的正态分布曲线。图 0-1 中 $Y(X)$ 代表测量值的概率密度, σ 代表标准误差。

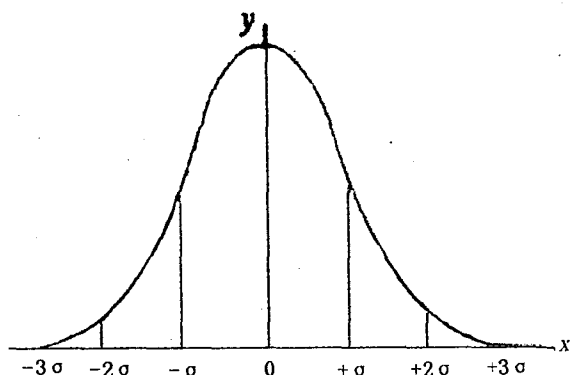


图 0-1 误差正态分布曲线

从图 0-1 中我们可以看到:

- (1) 在一定测量条件下,偶然误差绝对值不会超过一定界限。
- (2) 绝对值相同的正负偶然误差出现的机会相同。
- (3) 绝对值小的偶然误差比绝对值大的偶然误差出现的机会多。

5. 最佳值及其精密度

可用算术平均值作为测量的最佳值。

精密度:是表示对同一物理量进行反复测量时所得的结果彼此接近的程度,是测量中偶然误差的反映。若平均误差或标准误差越小,则精密度越高。

准确度:是指测量值与真值的符合程度,是测量中系统误差的反映。在一组测量中,尽管精密度很高,但准确度不一定高,若准确度很高,精密度一定高。

(三)有效数字

在实验研究工作中,一方面要拟定实验的方案,选择一定精度的仪器和适当的方法进行合成、测量;另一方面必须将所测得的数据加以整

理归纳,科学地分析并寻求被研究变量间的规律。但由于仪器和感觉器官的限制,实验测得的数据只能达到一定程度的准确性。因此,在着手实验之前要了解测量所能达到的准确度以及在实验以后合理地进行数据处理,都必须具有正确的误差概念,在此基础上通过误差分析,选用最合适的仪器量程,寻找适当的实验方法,得出测量的有利条件。

1. 有效数字:是指测量中能测量到的数字。它包括测量中全部准确数字和一位估计数字。

有效数字的位数反映测量的准确程度,它与测量中所用仪器有关。关于有效数字的表示方法及其运算规律如下:

(1) 误差一般只有一位有效数字,至多不超过两位。

(2) 任何一个物理量运算中舍去多余数字,采用四舍五入法。

2. 有效数字与运算法则

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,我们只能以某一近似值表示之。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下:

(1) 记录测量数据时,一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小。例如,一滴定管的读数为 32.47,其意义为十位数为 3,个位数上为 2,十分位上为 4,百分位上为 7。从滴定管上的刻度来看,我们都知道要读到千分位是不可能的,因为刻度只刻到 $1/10$, $1/100$ 已为估计值。故在末位上,上下可能有正负一个单位出入。这末一位数可认为不准确的或可疑的,而其前边各数所代表的数值,则均为准确测量的。通常测量时,一般均可估计到最小刻度的十分位,故在记录一数量时,只应保留一位不准确数字,其余数均为准确数字。我们称此时所记的数字均为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“0”这个符号。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置,并不作为有效数字。例如 0.000 159 中小数点后三个 0 都不是有效数字。而 0.150 g 中的小数点后的 0 是有效数字,至于 350 mm 中的 0 就很难说是不是有效数字,最好用指数来表

示,以 10 的方次前面的数字表示。如写成 $3.5 \times 10^2 \text{ mm}$,则表示有效数字为两位;写成 $3.50 \times 10^2 \text{ mm}$,则有效数字为三位,其余类推。

(2)在运算中舍去多余数字时采用四舍五入法。凡末位有效数字后面的第一位数大于 5,则在其前一位上增加 1,小于 5 则舍去。等于 5 时,如前一位为奇数,则增加 1;如前一位为偶数,则舍去。例如,对 27.023 5 取四位有效数字时,结果为 27.02;取五位有效数字时,结果为 27.024。但将 27.015 与 27.025 取四位有效数字时,则都为 27.02。

(3)加减运算时,计算结果有效数字的末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。或者说保留各小数点后的数字位数应与最小者相同。例如 13.75, 0.008 4, 1.642 三个数据相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则 13.75 的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后位数最少的是 13.75 这个数,所以计算结果的有效数字的末位应在小数点后第二位。

$$\begin{array}{rcl} 13.75 & & 13.75 \\ 0.008\ 4 & \rightarrow & 0.01 \\ +) 1.642 & & +) 1.64 \\ \hline & & 15.40 \end{array}$$

(4)若第一位有效数字等于 8 或大于 8,则有效数字位数可多计 1 位。如 9.12 实际上虽然只有三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

(5)乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最低者为标准。

例如 $2.3 \times 0.524 = 1.2$

又如 $\frac{1.751 \times 0.0191}{91}$ 其中 91 的有效数字最低。但由于首位是 9,

故把它看成三位有效数字,其余各数都保留到二位。因此上式计算结果为 3.68×10^{-4} ,保留三位有效数字。

在比较复杂计算中,要按先加减后乘除的方法。计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位。以免由于多次四舍五入引起误差的积累,对计算结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位

数。

(6)在所有计算式中,常数 π , e 及乘子(如 $\sqrt{2}$)和一些取自手册的常数,可无限制的,按需要取有效数字的位数。例如,当计算式中有有效数字最低者二位,则上述常数可取二位或三位。

(7)在对数计算中,所取对数位数(对数首数除外)应与真数的有效数字相同。

①真数有几个有效数字,则其对数的尾数也应有几个有效数字。
如:

$$\lg 317.2 = 2.5013 \qquad \lg 7.1 \times 10^{28} = 28.85$$

②对数的尾数有几个有效数字,则其反对数也应有几个有效数字。
如:

$$0.652 = \lg 4.49$$

(8)在整理最后结果时,要按测量的误差进行化整,表示误差的有效数字一般只取一位,至多也不超过两位,例如 1.45 ± 0.01 。当误差第一位数为 8 或 9 时,只须保留一位。

(四)实验数据处理

物理化学实验数据经初步处理后,为了表示由实验结果所获得的规律,通常采用列表法、图解法、方程式法三种。以下分别对这三种表示方法的应用简要作一介绍。由于在基础化学实验数据处理中大多运用图形表示法,因此以下重点讨论图解法。

1. 列表法

做完实验后获得了大量数据,经初步处理后,应该尽可能地列表,整齐而有规律地表达出来,使得全部数据一目了然,便于进一步处理运算与检查。利用列表法表达实验数据时,通常是列出自变量 x 和因变量 y 间的相应数值,每一表格都应有简明完备的名称,在表的每一行上,都应详细地写上名称、数量单位和因次。自变量的选择可以是时间、温度、浓度等变量,选择时最好能使其数值依次等量的递增。在每一行中,数字的排列要整齐,位数和小数点要对齐,有效数字的位数应特别注意。

选择依次均匀递增的自变量的方法,通常是将原始数据先按自变

量和因变量的关系作图,画出光滑曲线,消去一些偶然误差,然后从曲线上选取适当的变量的间隔,用列表法列出相应的因变量的数值来。这种方法在测定随时间进行不断改变的物理量时最为常用。

2. 图解法

利用图解法来表达物理化学实验数据具有许多优点,首先它能清楚地显示出所研究的变化规律与特点,如极大、极小、转折点、周期性、数量的变化速率等重要性质;其次,能够利用足够光滑的曲线,作图解微分和图解积分。有时还可通过作图外推以求得实验难于获得的量。图解法被广泛应用,其中重要的有:

(1)求内插值。根据实验所得的数据,作出函数间相互的关系曲线,然后找出与某函数相应的物理量的数值。如在溶解热的测定中,根据不同浓度时的积分溶解热曲线,可以直接找出某一种盐溶解在不同量的水中时所放出的热量。

(2)求外推值。在某些情况下,测量数据间的线性关系可用于外推至测量范围以外,求某一函数的极限值,此种方法称为外推法。例如,无限稀释强电解质溶液的摩尔电导 Λ_0 的值不能由实验直接测定,因为无限稀释的溶液本身就是一种极限溶液,但可测得准确摩尔电导值为止,然后作图外推至浓度为0,即得无限稀释溶液的摩尔电导。

(3)作切线求函数的微商。从曲线的斜率求函数的微商在物化实验数据处理中是经常应用的。例如,利用积分溶解热的曲线作切线,由其斜率求出某一指定浓度下的微分冲淡热值。

(4)由求面积计算相应的物理量。例如,在求电量时,只要以电流和时间作图,求出相应一定时间的曲线下所包围的面积即得电量数值。

(5)求转折点和极值。例如,电位滴定和电导滴定时等当点的求得,最高和最低恒沸点的测定等都应用图解法。

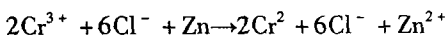
实验一 过二硫酸钾的制备及性质

一、实验目的

1. 了解制备过二硫酸钾的原理和方法。
2. 了解过二硫酸钾的性质及过二硫酸钾的氧化性。

二、实验原理

大批量化学物质的工业制备方法之一是通过电解法来进行的。如电解 NaCl 的水溶液可得到重要产品 NaOH, Cl_2 和 H_2 ; 电解无水熔融的 NaCl 可得到金属钠和 Cl_2 等。有时电解是制取某些化学物质的惟一方法。如制氟就是其中一例。因为氟是已知最强的氧化剂, F^- 不能被任何化学的氧化剂氧化为 F_2 , 但电解却容易氧化 F^- , 通常是电解熔融的 KHF_2 来制备 F_2 。当产物难于分离的时候, 电解也是常用的合成方法。例如, CrCl_2 溶液可以用金属 Zn 还原 CrCl_3 的水溶液来制备。

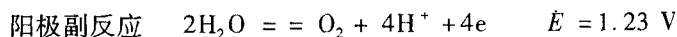
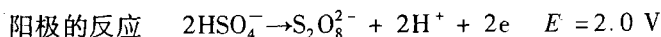
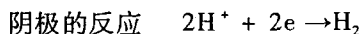


但是 CrCl_2 的水溶液会由于 ZnCl_2 的存在而不纯。为了防止沾污, 可以通过电解得到纯的 CrCl_2 水溶液, $2\text{CrCl}_3 \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2$ 同样也可以电解 EuCl_3 溶液来制取 EuCl_2 溶液。

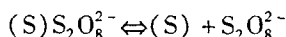
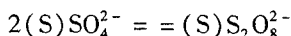
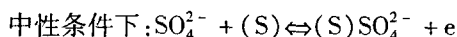
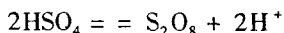
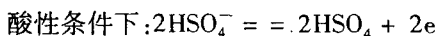
一般电解法多用于制备较高或较低氧化态的化合物, 如高价含氧酸盐及含氧化合物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ClO_4^- , ClO_3^- , AgO 等以及低氧化态过渡金属化合物如 Ti^{3+} , Cr^{2+} , V^{3+} 的化合物等。

本实验是通过电解的方法, 用电解 KHSO_4 水溶液 (或电解 H_2SO_4 和 K_2SO_4 水溶液) 的方法来合成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。通过 X 光衍射的研究证明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 具有这样的结构: 四个氧原子围绕一个 S 原子排列成四面体。在电解液中主要含有 K^+ , HH^+ 和 HSO_4^- 离子。

电流通过溶液后:

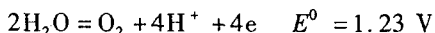


实际上,在阳极形成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的机理是较复杂的,对它的认识还不是很清楚。一般认为在酸性溶液中最初可能是 HSO_4^- 放电,在中性溶液中是 SO_4^{2-} 放电。而在 SO_4^{2-} 放电过程中在电极上有中间吸附体的形成过程。



(S)代表电极, $(\text{S})\text{SO}_4^{2-}$, $(\text{S})\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 代表在电极上的中间吸附体。

在阳极上除了以上的反应外, H_2O 变为 O_2 的氧化反应也是明显的。



从标准电极电位来看, HSO_4^- 的氧化反应先发生, H_2O 的氧化反应也随之而发生。实际上从水里放出 O_2 , 需要电位比 1.23 V 更大。这是由于水的氧化反应是一个很慢的过程, 从而使得这个半反应为不可逆的。这个动力学上的慢反应需要外加电压(超电压)。无论怎样, 这个慢反应的速度受发生这个氧化反应的电极材料影响极大。氧在 1 M KOH 溶液中在不同阳极材料上的超电压如下:

阳极	超电压(V)
Ni	0.87
Cu	0.84
Ag	1.14
Pt	1.38

超电压是人们所熟悉的, 但对它的了解还是较少的。对于化学合成目的来说, 正是由于氧的超电压使物质在水中的氧化还原反应可以进行。如果 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ 电极反应没有超电压的话, 物质在水中的氧化还原反应便不能实现。因为注意到了氧在 Pt 上的高的超电压, 所以在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 制备中, Pt 将作为阳极材料。

为了能更好的限制 O_2 的生成,使 $K_2S_2O_8$ 最大限度的生成,调整电解的条件以增加氧的超电压是有利的。因为超电压随电流密度增加而增大,所以采用较高的电流。同样,假如电解在低温下进行,反应速度变小,同时水被氧化这个慢过程的速度也会变小,这就增加了氧的超电压,所以低温对 $S_2O_8^{2-}$ 的形成是有利的。最后,提高 HSO_4^- 浓度,使 $K_2S_2O_8$ 的产量最大。由于这些原因, HSO_4^- 的电解将采用(1)Pt 电极;(2)高电流密度;(3)低温;(4)饱和 $KHSO_4$ 溶液。

在任何电解制备中,总有对产物不利的方面,就是产物在阳极产生,扩散到阴极又被还原为原来物质。所以一般阳极和阴极必须分开,或用隔膜隔开。在这个实验中,阳极产生的 $S_2O_8^{2-}$ 将向阴极扩散,它很快减少并且变为 HSO_4^- 了。幸好 $K_2S_2O_8$ 在水中的溶解度不大,它在到达阴极以前就从溶液中沉淀出来。Pt 阳极将采用直径较小的丝,已知 Pt 丝的直径和它同 HSO_4^- 溶液接触的长度可以计算电流密度:

$$\text{电流密度} = \frac{\text{安培}}{\text{阳极面积}}$$

在这个电解反应的电流密度要求是 2.0 A/cm^2 。流过阳极的安培数对于给出的这个电流密度应该是足够的。

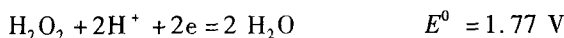
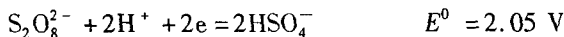
根据法拉第电解定律可以计算电解合成产品的理论产量和产率:

$$\begin{aligned}\text{理论产量} &= \frac{\text{流过的库仑}}{96\,500} \times (\text{产物的电化当量}) \\ &= \frac{It}{96\,500} \times (\text{产物的电化当量})\end{aligned}$$

因为有副反应,所以实际产量往往比这个克数少。通常要求的产率,在电化学中称为电流效率。

$$\text{产率} = \text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

$S_2O_8^{2-}$ 离子是已知最强的氧化剂之一,它甚至比 H_2O_2 还强。



它可以把很多元素氧化为它们的最高态,例如, Cr^{3+} 可被氧化为